

*See English Equivalent US 4,417,068*

**PROCESS FOR ADDING ORGANOSILICONE COMPOUND HAVING SIH GROUP  
TO COMPOUND HAVING OLEFIN DOUBLE BOND**

**Publication number:** JP58046094

**Publication date:** 1983-03-17

**Inventor:** HANSUUYOHAMIMU KORUMAIERU;  
RORUFUUDEIETAA RANGENHAAGEN

**Applicant:** GOLDSCHMIDT AG TH

**Classification:**




**- International:** B01J27/00; C07F7/08; C08G77/00; C08G77/38;  
C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07;  
B01J27/00; C07F7/00; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-  
7): B01J31/18; C07F7/08; C08G77/40

**- European:** C08G77/38; C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04

**Application number:** JP19820148451 19820826

**Priority number(s):** DE19813133869 19810827

**Also published as:**

 EP0075703 (A1)  
 US4417068 (A1)  
 DE3133869 (C1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP58046094

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭58—46094

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 F 7/08  
C 08 G 77/40  
B 01 J 31/18

識別記号  
庁内整理番号  
7329—4H  
7019—4J  
7059—4G

③ 公開 昭和58年(1983)3月17日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 8 頁)

④ オレフィン二重結合を有する化合物に、Si  
H基を有する有機珪素化合物を付加させる方  
法

⑤ 特 願 昭57—148451

⑥ 出 願 昭57(1982)8月26日

優先権主張 ⑦ 1981年8月27日 ⑧ 西ドイツ  
(DE) ⑨ P3133869.0

⑩ 発 明 者 ハンス・ヨハヒム・コルマイエ  
ル  
ドイツ連邦共和国エツセン・パ  
ルクホルストリユツゲン27

⑪ 発 明 者 ロルフ・ディエター・ランゲン  
ハーゲン  
ドイツ連邦共和国ハツティンゲ  
ン・ニーダーヴニゲルン・カム  
プストラーセ5

⑫ 出 願 人 テーハー・ゴールドシュミット  
・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国エツセン1  
ゴールドシュミットストラーセ10  
0

⑬ 代 理 人 弁理士 浅村 睦 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィン二重結合を有する化合物に、SiH基  
を有する有機珪素化合物を付加させる方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



(式中、Yは白金—又はパラジウム根を、Xは塩  
素—、臭素—、又はヨウ素根、あるいはNO<sub>2</sub>—基  
を示す。)の化合物を触媒として好適量使用する  
ことを特徴とする、SiH—基を有しているが、Si—  
原子から分岐後は陽子受容体として反応する置換  
基を有していないシラン又はシロキサンを、白金  
触媒の存在下で、オレフィン二重結合を有する  
化合物に付加させる方法。

## (2) 触媒として



を使用することを特徴とする、特許請求の範囲(1)  
に記載の方法。

## (3) シス型の触媒を使用することを特徴とする、

特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の方法。

(4) シラン又はシロキサン中のSiH—基1モル当  
り、10<sup>-3</sup>ないし10<sup>-5</sup>モルの触媒を使用するこ  
とを特徴とする、特許請求の範囲(1)ないし(3)のい  
ずれか1つに記載の方法。

(5) シラン又はシロキサン中のSiH—基1モル当  
り、10<sup>-3</sup>ないし10<sup>-5</sup>モルの触媒を使用するこ  
とを特徴とする、特許請求の範囲(1)ないし(4)のい  
ずれか1つに記載の方法。

(6) オレフィン二重結合を有する化合物中に触媒  
を分散して、SiH—基を有するシラン又はシロキ  
サンを添加することを特徴とする、特許請求の範  
囲(1)ないし(5)のいずれか1つに記載の方法。

(7) 反応に関しては不活性な溶剤の存在下で付加  
反応を行わせることを特徴とする、特許請求の範  
囲(6)に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、SiH—基を有しているが、Si—原子  
から分岐後は陽子受容体として反応する置換基を  
有していないシラン又はシロキサンを、白金触

媒の存在下で、オレフィン二重結合を有する化合物に付加させる方法に関する。

1つ又はそれ以上のオレフィン二重結合を有する化合物へ、SiH-基を有するシラン又はシロキサンを付加させるための白金触媒の利用については既に知られており、例えば「シリコンの化学と技術」(「Chemie und Technologie der Silicone」, Verlag Chemie, 1960, 43頁、また、特許文献においては、例えばドイツ国特許公開第2,646,726号公報に記載されている。これらにおいては、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ が重用される触媒として指名されている。

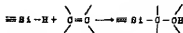
もしオレフィン二重結合を有する化合物が、付加反応に対してSiH-基と競争反応しうる基を有していないならば、この付加反応は著しい副生成物の生成なしに進行する。これに加えて、炭化水素に融合しているヒドロキシシランも特に考慮すべきである。これらの相互に競争する反応は次のように表わされる。

#### (1) 付加反応

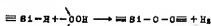
例えば化粧品、ワニス及び繊維工業における界面活性剤と同様に重要な役割を演じている。

それ故に、一方では、オレフィン二重結合へのSiH-基の付加に関して高い活性を示し、他方では、SiH-基とOH-基との反応の形で前述の競争反応のほか、組込まれたシラン-又はシロキサン内部での不均化反応もまた避けるべきであるところの副反応はわずかに生じない触媒に対する要求が起っている。以下において、シランあるいはシロキサンが存在する混合物への、通常の方法による、SiH-基の分布変化を理解することが出来る。

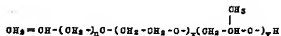
更に副反応あるいは後続反応として、組込まれたアルキルのプロペニル基への変換及びプロペニルエーテル基によるアセチル生成を経て、OH-末端基を有する付加反応生成物の網状化の可能性がある。この両者の反応は、例えば $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ のような酸性触媒によつて促進され、また、一方ではSiH-基の不完全な置換、他方では最終製品の粘度上昇という結果に導く。



#### (2) 競争反応



実際には、同時にヒドロキシシラン又は他の反応基を有している。オレフィン系不飽和化合物に、水素シラン又は水素シロキサンが付加されるに違いないということがしばしば生じて来る。このような反応の例として、アルコール、又は一般式



(式中、nは0から10までを、xは0から100までを、yは0から100までを表わし、もしx及びyが0ならばnは1より大きい又は等しい)のポリエーテルへの水素シロキサンの付加がある。水素シロキサンによるポリエーテルアルコールのこのような置換生成物は、ポリウレタン発泡体製造における安定剤として、恰も他の利用分野、

オレフィン二重結合へのSiH-基の付加に対し特に選択的な触媒であつて、それによつて前述の副反応及び後続反応が避けられるものを見出すとする課題が本発明の根拠となつている。

この課題は、オレフィン二重結合へのSiH-付加工程において、触媒として一般式



(式中、Yは白金-又はパルジウム族、Xは塩素-、臭素-、又はヨウ素族あるいはNO<sub>2</sub>-族である。)なる化合物を好適量使用することによつて解決できるということが発見されたことは驚くべきことである。

特に優先的に、白金含有触媒が使用される。

この触媒はシス型又はトランス型の立体異性体として存在しうる。この場合、シス型で存在する化合物が特に効果がある。

配向されるべき白金触媒量は反応相手の反応性と分子量とに順応する。一般に、シラン又はシロキサン中のSiH-基1モル当り、前述の触媒10<sup>-2</sup>ないし10<sup>-3</sup>モル、特に10<sup>-2</sup>ないし10<sup>-3</sup>モル

を使用する。

シラン又はシロキサン中に存在する SiH-基ができるだけ定量的に反応することを確実にするために、通常方法で、オレフィン二重結合を有する化合物の過剰を配合することになる。

SiH-基を有する不飽和オレフィン化合物の過剰部分間の反応が、できるだけ均一になるようにするため、オレフィン結合を有する化合物と一緒に触媒を用差し、水素シラン又は水素シロキサンを徐々に加えることは、この反応を誘導するのに有効である。この触媒はオレフィン結合を有する化合物に全部又は部分的に溶解できる。触媒の溶解度はオレフィン二重結合を有する化合物の極性に依存する。例えばオレフィン二重結合を有する化合物において、上述の不飽和ポリエーテルアルコールのような、同時にヒドロキシル基を有するものを扱う場合は、触媒の溶解度を充分に満たすことができる。ヒドロキシル基の占有率が、例えば比較的高い分子量に制約されて低い場合、あるいは、ヒドロキシル基が全く存在しない場合は、

触媒の溶解度は低減して、触媒用に溶剤を添加使用することが好都合となる。本発明に適する溶剤の例としてジメチルフォルムアミドを挙げるることができる。

反応相手に関して不活性である溶剤を選択すれば、反応全体を1つの溶剤の中で進めることができるのは自明のことである。このような溶剤の例としては特にベンゼン、トルエンおよびキシロールがある。

所望の付加反応は室温でも開始するが、やはりより高い温度を適用する方が適正である。25℃から150℃までの温度、特に50℃と120℃の間がよく用いられている。溶剤の使用に際して、温度の上限はその沸点によつて与えられる。

本特許請求の上位概念で要求されているように、Si-原子によつて分裂されて、陽子受容体として反応する置換体を含有しないシラン又はシロキサンでなくてはならない。何故ならば、陽子受容体は触媒と反応することができて不活性化するためである。比較的多量に用いることは許容されない。

このような例として、Si-ハロゲン基、Si-スルホン酸基、Si-硫酸基などがある。

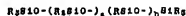
本発明による方法で使用する、一般式  

$$[YX_3(NH_2)_2]$$

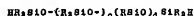
なる触媒は既に知られており、Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 第8版, 第68巻, D編, (1957年)に記載されている。同様に反応相手。すなわち、SiH-基を有するシラン又はシロキサン、同じくオレフィン二重結合を有する有機化合物の製法も知られている。シラン又はシロキサンは、例えば、"Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, (1960年)なる書籍に記載されている。

SiH-基を有する、適正な健康な有機化合物の例として下記のものがある：

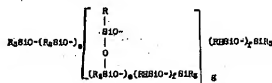
- モノマーのシラン、(例)  $R_3SiH$  ;  $R_2SiH_2$  ;  $RSiH_3$  ;
- 環状シラン、 $(RHSiO)_4$  ;  $(RHSiO)_5$  ;
- 直鎖状又は分岐オリゴマーあるいは高分子シロキサン



$$a \text{ および } b \geq 1$$



$$a \text{ および } b \geq 0$$

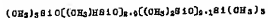


$$a \text{ および } f \geq 0, g \geq 1 \text{ および } g \geq 1$$

とにおいて前述の式中で、基Rは下記のものを表示する。すなわち、1ないし8個の炭素原子を有するアルキル基のように、付加反応を誘発しない基、3-クロロプロピール、1-クロロメチル、3-シアノプロピル基のように、1ないし8個の炭素原子を有する置換アルキル基、フェニル基のようなアリル基、ベンジル基のようなアラキル基、エトキシ-又はエトキシプロピル基の



$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (1-プロパノール中10%濃度)、又は  $O18-(Pt(NO_3)_2(NH_3)_2)_n$  の形で種々の白金量を添加して5分間かきまぜた。ところで、平均的な化学式



を有するシロキサン9.2gを蒸留器20分間で凍結した。シロキサンの凍結終了直後及び1、2.5時間後、部分的には4時間後に、SiH-置換を測定した。反応後、沈殿物に60℃で、7gのペントナイトを混合して1時間かきまぜ、適宜に圧過し、70℃、約20 mbrで蒸留してトルオール不在とした。

種々の量の種々の触媒にて得られた結果は、後続の表に示されている。よりよい比較ができるよう、ここでは、後掲示す実施例の場合のように、触媒量は置換反応の両成分の量に対して白金のppmで記載した。

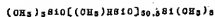
最終生成物のSiH-置換量と粘度について、表中に報告されているデータは、本特許請求の化合物の長所を示している。比較対照でできる白金濃度

において、本特許請求の化合物は、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  触媒の場合と同様あるいは、部分的にはより高い触媒活性—SiH-置換度で測定する—を生じ、同時に生成物の粘度も比較的低い、ということとは部分的な網状化に導く副反応部分が明らかにより少ないことを証明している。

番号	触 媒		ppm Pt (シロキサンに 対しての割合)	SiH-置換度(%)				最終生成物 粘度 mPa·s (20℃)
	シリ グ ラ ム	化 合 物		凍 結 直 後	一 時 間 後	二 ・ 五 時 間 後	四 時 間 後	
1	45.8	$SiOS-(PtCl_2(NH_3)_2)_n$	80	87.9	99.0	99.5	-	464
2	22.9	"	40	86.6	97.8	98.2	98.8	572
3	5.7	"	10	86.9	97.0	97.9	-	351
4	1.1	"	2	24.2	76.8	84.9	93.9	372
5	790	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 10% 1-プロパノール溶液	80	85.8	92.5	94.5	-	2683
6	395	"	40	84.1	93.5	93.7	94.1	882
7	98.8	"	10	77.8	92.1	93.1	93.4	414
8	19.8	"	2	37.7	70.0	76.1	85.2	328
9	49.0	$SiOS-(Pt(NO_3)_2(NH_3)_2)_n$	80	71.4	89.3	96.5	-	444
10	24.5	"	40	60.5	78.4	92.7	95.2	405
11	6.1	"	10	45.8	73.7	82.5	89.8	323



な化学式



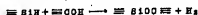
を有する水素シロキサン50 $\mu$ とを、40.3 $\mu$ のシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金20 ppmの存在下、トルオール1,300 $\mu$ 中で置換反応せしめた。反応物はベントナイト13 $\mu$ で処理した。その他については実施例13の条件を遵守した。SiH-置換度は89%に達し、粘度は2390 mPa $\cdot$ s (20 $^{\circ}$ C)となった。

## 実施例19

H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O(1-プロパノール中10%濃度)の形で白金20 ppmを利用する点だけ変えて、実施例18が繰返された。得られた生成物はもはや流動性のないゲルであった。

## 実施例20

本特許で請求している化合物が反応



に対して与える影響はわずかであることを、この実施例で示そう。

第2級OH-基を有し、そのポリオキシアルキル

基の形で投入された水素に関して0.012%の副反応に相当する程度であった。SiH-置換度の測定結果は99.3%であった。

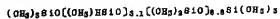
## 実施例21

OH-末端基の代りにメトキシ末端基を有するアリルポリエーテルが投入された。このポリエーテルはヨウ素価28.9であり、そのポリオキシアルキレン部分はエチレンオキッド80重量パーセントとプロピレンオキッド20重量パーセントから成っている。メトキシ基で末端が閉じられているアリルポリエーテル313 $\mu$ (15%過剰)と、平均的な化学式



を有する水素シロキサン100 $\mu$ とを、シス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の1%ジメチルフォルムアミド溶液1.27 $\mu$ の形の白金20 ppmの存在下、トルオール400 $\mu$ 中で置換反応せしめた。反応物はベントナイト4 $\mu$ で処理した。その他については、実施例13の条件を遵守した。SiH-置換度は95.5%であり、粘度は339 mPa $\cdot$ s (20 $^{\circ}$ C)

ン部分がエチレンオキッド78重量パーセントとプロピレンオキッド22重量パーセントとから成っている。ヨウ素価29.9のアリルポリエーテルモノオール433 $\mu$ (約25%過剰)を、平均的な化学式



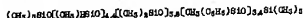
を有するシロキサン132 $\mu$ と、13 $\mu$ のシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金15 ppmの存在下で置換せしめた。置換反応は下記のように実施された。即ち、

共沸で乾燥し、トルオール不在となったポリエーテルを、かきまぜ器、温度計、及びガス導管を備えた1リットルの4口フラスコに用意し、乾燥した窒素気流を100 $^{\circ}$ Cで導入しつつ加熱した。引続いて、触媒と水素シロキサンを速かにポリエーテルに一度に加えた。窒素の導入を切離し、フラスコを完全に密閉して、反応物を2.5時間、100 $^{\circ}$ Cでかきまぜた。冷却後、反応生成物の上方に存在する気相中の水素含有量を測定した。得られた水素量は正味1.1 $\mu$ であり、これはSiH-

であった。

## 実施例22

アリルアルコールへのプロピレンオキッドの付加により得られた、ヨウ素価86のアリルポリエーテルモノオール150 $\mu$ (約15%過剰)と、平均的な化学式



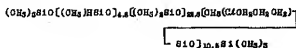
を有する水素シロキサン117 $\mu$ とを、トルオール150 $\mu$ 中で、4.1 $\mu$ のシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金10 ppmの存在下で置換反応せしめた。その他については、実施例13におけると同じように厳守した。SiH-置換度は97.5%が得られた。

## 実施例23

第2級OH-基を有し、そのポリオキシアルキレン部分がエチレンオキッド35重量パーセントとプロピレンオキッド65重量パーセントから成っている、ヨウ素価8.8のアリルポリエーテルモノ



オール346 $\mu$ (約25%過剰)と、平均的な化学式



を有する水素シロキサン71 $\mu$ とを、トルオール450 $\text{ml}$ 中で、 $\text{Sn} - [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の1 $\mu$ ジメチルフォルムアミド溶液0.9 $\mu$ の形の白金15 $\text{ppm}$ の存在下で置換反応せしめた。沈殿物はペントナイト4 $\mu$ で処理した。その他については、実施例15の条件に相当させた。SiH-置換度は94.8%が得られ、生成物の粘度は1580 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20 $^{\circ}\text{C}$ )であつた。

#### 実施例24

かきまぜ器、温度計、逆流冷却器及びガス導管を備えた4口フラスコに、アイルグリッドエーテル(約10%過剰)と、5.7 $\mu$ の $\text{Sn} - [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の形の白金10 $\text{ppm}$ とを用意した。窒素雰囲気、平均的な化学式



を有する水素シロキサン245 $\mu$ とを、100 $^{\circ}\text{C}$ 、30分間で滴注した。沈殿物は100 $^{\circ}\text{C}$ で1.5時間かきまぜた。その後、60 $^{\circ}\text{C}$ でペントナイト3.7 $\mu$ を加えてかきまぜ、1時間後に沈殿物を濾過した。SiH-置換度は99%に達し、生成物の粘度は118 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20 $^{\circ}\text{C}$ )であつた。

代 理 人 渡 村 昭

外 4 名